TRANSLATION:

International Classification (Int. Cl.^{3}): H 01 M 12106

Interagency Reference No.: 7268-5H

Identification Code: --

Patent Application No.: 1978-165495

Patent Disclosure No.: 1980-90081

Disclosure Date: July 8, 1980

Number of Inventions: 1 (total: 3 pages)

No Patent Examination Requested

Japanese Patent Agency

PUBLIC PATENT DISCLOSURE BULLETIN

Patent Application Date: December 27, 1978

Title of the Invention: AIR CELL

Inventors: Kazumasa Yoshida, c/o Toshiba Ray-O-Vac Co., Ltd., 3-4-10 Minamishinagawa Shinagawa-ku, Tokyo

Michio Watabe, c/o Toshiba Ray-O-Vac Co., Ltd., 3-4-10 Minamishinagawa-ku, Tokyo

Applicant: Toshiba Ray-O-Vac Co., Ltd., 3-4-10 Minamishinagawa Shinagawa-ku, Tokyo

S P E C I F I C A T I O N

1. Title of the Invention:

AIR CELL

2. Scope of the Patent Claim:

An air cell comprising an air electrode, an acidic electrolyte consisting of an aqueous solution of a sulfamic acid salt, and a lead cathode.

3. Detailed Description of the Invention

This invention relates to a cell with an air electrode using oxygen as the active material, and it provides an air cell with high voltage, high capacity,

and excellent storage performance by using an aqueous solution of a sulfamic acid salt as the electrolyte and lead as the cathode.

In existing air cells, oxygen is used as the anode active material, zinc is used as the cathode, and a 30-40% aqueous solution of an alkali hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide saturated with zinc oxide is used as the electrolyte. Also, viscosity is imparted by adding a paste such as CMC and sodium polyacrylate so that the surface of the air electrode is covered with a thick coat in order to prevent deterioration of the oxygen-reducing capacity and to prevent leakage from the air supply hole of the anode can, and in this way the cell size is reduced and sealed.

In existing air cells using an alkaline electrolyte such as potassium hydroxide, a large amount of carbon dioxide as well as oxygen is supplied from the air supply hole during storage or when discharging, the electrolyte is brought in contact with carbon dioxide, the carbon dioxide reacts with the potassium hydroxide in solution, and a large amount of potassium carbonate is produced. Consequently, the alkali concentration of the electrolyte is lowered, the electrical conductivity is reduced, and the discharge and operating voltage is lowered.

Furthermore, an alkaline electrolyte contains an almost saturation amount of zincic acid ions produced by the discharge reaction of zinc, and when a large amount of carbon dioxide is introduced, a large amount of zinc carbonate is produced by reacting with the carbonate ions in solution. The solubility of zincic acid ions in the electrolyte is low, and consequently they are deposited on the zinc surface. As a result, the discharge reaction area is reduced, and the discharge and operating voltage and the discharge capacity are reduced.

As a modification, in the case of large air cells the electrolyte is circulated using a pump, etc., and alkali carbonate is regenerated to new alkali hydroxide using calcium hydroxide. However, this requires large equipment, and presents problems concerning the miniaturization of the cell.

The object of this invention is to obtain an air cell with excellent storage performance and high voltage and capacity using an acidic electrolyte consisting of an aqueous solution of a sulfamic acid salt and lead for the cathode.

An actual example of this invention is described in the following with reference to the diagram.

In Figure 1, (*1*) is the anode can functioning also as the anode, and an air supply hole (*2*) is located in the bottom. (*3*) is an air electrode comprising cobalt phthalocyanine and activated carbon, which is in contact with a separator (*4*) of a lyophilic semipermeable membrane. (*5*) is the electrolyte retainer [? — *Tr. Ed.*] containing an acidic electrolyte of a sulfamic acid salt, which is made of a nonwoven cloth or a porous material with an excellent liquid retaining property and acid resistance, and it is placed adjacent to the cathode (*6*) consisting of zinc powder. (*7*) is a piece of paper with excellent air permeability and placed adjacent to an air-permeable membrane (*8*) made of Teflon with numerous pores, which is placed in contact with the air electrode (*3*), and the other side of (*7*) is placed adjacent to the bottom of the anode can (*1*) with its air supply hole (*2*). (*9*) is the cathode can which covers the bent opening of the anode can (*1*) using a gasket (*10*) to seal the cell. (*11*) is a sealing material made from a polyvinyl chloride sheet, which is used for sealing the air supply hole (*2*). The air supply hole (*2*) in the bottom of the anode can (*1*) is sealed tightly using a pressure-sensitive adhesive agent (*12*).

In the case of a cell of this invention, an acidic electrolyte of a sulfamic acid salt is used. Consequently, there is no formation of carbonates due to the large amount of carbon dioxide supplied with oxygen from the air supply hole of the anode can, and there is no deterioration of the electrolyte due to carbonates nor reduction in the discharge and operating voltage of the cell. Also, there are no precipitates of zinc carbonate since no zinc is used, and therefore there is no reduction in the discharge capacity. As a result, an air cell with a high voltage and capacity and excellent storage performance is obtained.

In the cell of this invention, when an aqueous solution of a sulfamic acid salt of pH 1 is used as the electrolyte, the theoretical reduction potential of oxygen is +1.28V with regard to a hydrogen electrode, the oxidation potential of lead is −0.4V, and therefore the theoretical potential difference of the cell is 1.68V, and the operating voltage is about 1.5V due to the polarization by discharging. In the case of an alkaline electrolyte of pH 15, the reduction potential of oxygen is +0.4V, the oxidation potential of zinc is −1.82V, the theoretical potential difference of the cell is 1.72V, and the discharge and operating voltage is about 1.3V due to polarization. The discharge and operating voltage of the cell of this invention is 0.2V higher, and thus an air cell with a higher voltage and capacity corresponding to the said increment is obtained.

A product of this invention (A), i.e., a button-type air cell of an actual example of this invention, 11.5 mm in diameter and 5.2 mm deep using an acidic electrolyte of an aqueous solution of a sulfamic acid salt at pH = 1 and a cathode comprising lead powder, and an existing product (B), i.e., the same type of air cell using an alkaline electrolyte consisting of an aqueous potassium

hydroxide solution and a cathode comprising zinc powder were compared. Ten of each type cell were discharged at a constant current of 1.5 mA at 25°C. The discharge curve obtained is shown in Figure 2, and the discharge capacity is shown in Table 1. Also, 20 product units of this invention (*A*) and 20 existing product units (*B*) were stored at 25°C. After six months and 12 months, ten units of each were discharged at a constant current of 1.5 mA at 25°C. The results obtained are also shown in Table 1.

	1.5mA 定電流放電持続時間 (維持率%) (a)		
	初度 (b)	(c) 貯蔵期間 (d) 25℃6ケ月	25℃12ケ月 (e)
(f) 本発明品 (A)	230時間 (h)	219時間 (95%) (h)	207時間 (90%) (h)
(g) 従来品 (B)	230時間 (h)	207時間 (90%) (h)	184時間 (80%) (h)

KEY: (a) discharge time at 1.5 mA constant current (retention rate, %); (b) initial; (c) storage time; (d) six months at 25°C; (e) 12 months at 25°C; (f) product of this invention (*A*); (g) existing product (*B*); and (h) hrs.

As shown in Figure 2 and Table 1, the product of this invention (*A*) has a higher discharge and operating voltage and a superior storage property.

The air cell of this invention has an operating voltage of 1.5V, and therefore it is interchangeable with an alkaline manganese cell, silver oxide cell, nickel zinc cell, etc..

As described above, the air cell of this invention comprising an air electrode, an acidic electrolyte of an aqueous solution of a sulfamic acid salt, and a lead cathode placed in an anode can with an air supply hole and

sealed tightly by a gasket and the cathode can, has a high discharge and operating voltage, and the discharge capacity and storage performance are markedly improved, which is extremely valuable from the industrial standpoint.

4. Brief Description of the Diagram:

Figure 1 is a cross-sectional view of an air cell in accordance with an actual example of this invention, and Figure 2 is a comparison diagram showing discharge curves of the product of this invention (*A*) and an existing product (*B*) at a 1.5 mA constant current and 25°C.

(*1*) . . . anode can; (*2*) . . . air supply hole; (*3*) . . . air electrode; (*5*) . . . electrolyte retainer; (*6*) . . . cathode.

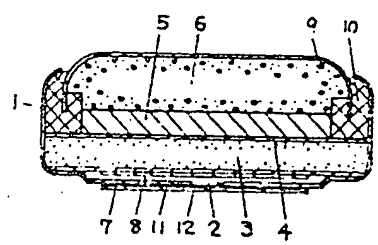


Figure 1.

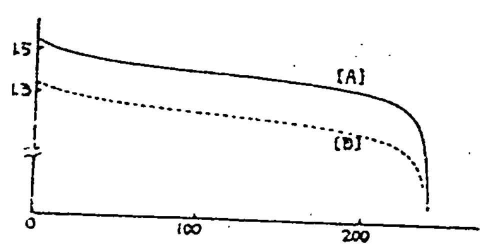


Figure 2.

⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開
⑫公開特許公報（A）　昭55—90081

⑸Int. Cl.³ H 01 M 12/06　識別記号　庁内整理番号 7268—5H　⑬公開 昭和55年(1980)7月8日
発明の数 1
審査請求 未請求
（全 3 頁）

⑭空気電池

㉑特　　願　昭53—165495
㉒出　　願　昭53(1978)12月27日
⑫発 明 者　吉田和正
東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝レイ・オ・バック株式会社内
⑫発 明 者　渡部道雄
東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝レイ・オ・バック株式会社内
⑪出 願 人　東芝レイ・オ・バック株式会社
東京都品川区南品川3丁目4番10号

明　細　書

1. 発明の名称　空気電池
2. 特許請求の範囲

空気極と、スルファミン酸塩水溶液からなる電解液と、鉛からなる負極体とからなる空気電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸素を活物質とする空気極を有する電池に関し、電解液にスルファミン酸塩水溶液、負極体に鉛を用いることにより高電圧大容量の貯蔵性能の優れた空気電池を提供するものである。

従来の空気電池は正極活物質に酸素を、負極体に亜鉛を用い、電解液は苛性ソーダ、苛性カリ等の30～40％の苛性アルカリ水溶液に酸化亜鉛を溶解したもので、さらに、CMC、ポリアクリル酸ソーダ等の糊料で粘性を与えて、空気極の表面を薄く覆って酸素還元電力が低下しないようにし、また正極缶の空気供給孔から漏出しないようにして、電池を小型化し商品化していた。

従来の空気電池は苛性カリ等のアルカリ電解液を用い、貯蔵中または放電中に空気供給孔から酸素の他に多量の炭酸ガスが流入するため、電解液が炭酸ガスに触れ、液中の苛性カリと反応して炭酸カリを多量に生成した。このため電解液のアルカリ濃度が低下し電気伝導度がおち、電池の放電作動電圧を低下せしめた。

さらに、アルカリ電解液は亜鉛の放電反応により生成した亜鉛酸イオンを飽和近く溶解しており、多量の炭酸ガスが流入すると、液中の炭酸イオンと反応するため炭酸亜鉛を多量に生成した。亜鉛酸イオンは電解液に対して溶解度が小さく亜鉛表面に沈殿付着し、反応有効面積が減少し、このため、放電作動電圧の低下と放電容量の減少等の欠点を有していた。

この改良として、大型の空気電池ではポンプ等で電解液を循環させ、水酸化カルシウム等で炭酸アルカリを新しいアルカリに再生していたが、大きな容器が必要であり、電池を小型化するには多くの困難があった。

本発明はスルファミン酸塩水溶液からなる中性

電解液と鉛からなる負極体を用いることにより、貯蔵性能の優れた高電圧大容量の空気電池を得ることを目的とするものである。

本発明の実施例を図面にもとづいて説明する。

1は正極端子をかねた正極缶で底部に空気供給孔2を有している。3は空気極でフタロシアニンと活性炭とからなり、耐液性の半透膜である隔離紙4と接している。5はスルファミン酸塩の酸性電解液を保持している電解液保持材で、保液性、耐酸性に優れた不織布または多孔体であり、鉛粉からなる負極体6と接している。7は通気性に優れた紙で、多数の微孔を有するテフロンの空気透過膜8を介して空気極3と接しており、他面は空気供給孔2が設けられている正極缶1の底部に接している。9は負極缶でガスケット10を介して正極缶1の開口部を折曲して電池を封口している。11は空気供給孔2を密封しているポリ塩化ビニルシートの密封材で、感圧性の粘着剤12で正極缶1の底部の空気供給孔2を密封している。

本発明電池はスルファミン酸塩の酸性電解液を

用いているため、正極缶の空気供給孔から浸入する酸素以外の大量の炭酸ガスによる炭酸塩の生成がなくなるから、電解液が炭酸塩で劣化することなく、電池放電作動電圧の低下がなくなり、また亜鉛を用いないから亜鉛負極の溶解反応もないから放電容量の減少もならず、高電圧大容量の貯蔵性能の優れた空気電池が得られる。

またさらに、本発明電池の電解液はPHが1であるスルファミン酸塩水溶液を用いると、酸素の還元理論電位は水素極に対して+1.23V、鉛の酸化電位は−0.4Vになり、電池の理論電位差は1.63V、放電による分極で大体作動電圧が1.5Vとなる。これはPH15のアルカリ電解液での酸素還元電位+0.40V、亜鉛の酸化電位−1.32Vで電池の理論電位差は1.72V、分極により放電作動電圧が大体1.3Vになるのと比較すると、放電作動電圧が0.2V高くなり、その増加分、高電圧大容量の空気電池が得られる。

次に本発明による実施例電池であるPH=1のスルファミン酸塩水溶液の酸性電解液と鉛粉の負極

体を用いた直径11.5mm、高さ5.2mmの大きさのボタン型の空気電池である本発明品(A)と、PH=15の苛性カリ水溶液のアルカリ電解液と亜鉛粉の負極体を用い他は全く同じ同型空気電池である従来品(B)との各10個を、25℃で1.5mAの定電流で放電し、放電曲線を第2図に放電容量を表1にまとめた。また、本発明品(A)20個と従来品(B)20個を25℃に貯蔵し、6ヶ月目と12ヶ月目に各10個を25℃、1.5mAで定電流で放電し、その結果を表1にまとめた。

表 1

	1.5mA定電流放電持続時間(維持率%)		
	初度	貯蔵期間	
		25℃6ヶ月	25℃12ヶ月
本発明品(A)	230時間	219時間(95%)	207時間(90%)
従来品(B)	230時間	207時間(90%)	184時間(80%)

第2図と表1から本発明品(A)は、放電作動電圧が高く、貯蔵性能も優れていることがわかる。

また、本発明の空気電池は作動電圧が1.5Vであるので、アルカリマンガン電池、酸化銀電池、ニッケル亜鉛電池等と互換性を有するものである。

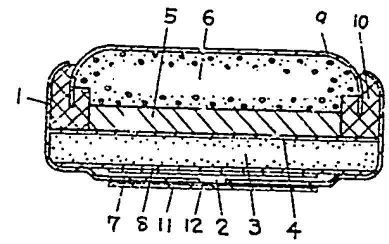
以上のごとく、空気極とスルファミン酸塩水溶液からなる酸性電解液と鉛の負極体とを、空気供給孔を有する正極缶に挿入し、ガスケットと負極缶とで密封した本発明の空気電池は、放電作動電圧が高く放電容量も貯蔵性能が大幅に向上するもので、その工業的価値は大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の空気電池の断面図、第2図は本発明品(A)と従来品(B)の25℃1.5mA定電流の放電曲線の比較図である。

1…正極缶　2…空気供給孔
3…空気極　5…電解液保持材
6…負極体

第 1 図



第 2 図